

加圧型燃料電池改質触媒の経時変化

原田 亮

株式会社 東芝 電力・産業システム技術開発センター
230-0045 横浜市鶴見区末広町 2 - 4

Characterization of Steam Reforming Catalysts Sampled from the Large Pressurized PAFC Power Plant

Makoto Harada

Toshiba Corporation, Power & Industrial Systems
Research & Development Center
2-4, Suehiro-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0045 Japan

Several samples of steam reforming catalysts were picked from a pressurized phosphoric acid fuel cell demonstration power plant after operation of 23,140 hours. From the chemical and physical properties of the catalysts, it was shown that the activity of each catalyst was lost mainly due to sulfur poisoning at the inlet of the catalyst bed. At the outlet of the catalyst bed, however, the activities of reforming catalysts were maintained over the 23,140 hours operation.

1. はじめに

燃料電池用発電プラント用改質器は化学工業用改質器と運用が異なり、運転負荷条件変化あるいはコンパクト化設計など、従来の改質器よりも厳しい条件のもとで運用を行う。従って、燃料電池アノード燃料の製造を担う改質触媒も過酷な条件で使用されている。特に、燃料電池プラントの水素製造装置運転報告に関して改質触媒を取り上げ、1万時間を超える実証運転により触媒性能の経時変化について報告された例はない。

東京電力五井火力発電所において 23,140 時間実証試験運転を行った加圧型大容量燃料電池発電プラントの改質触媒を 3 回にわたり採取し、改質触媒の物性および活性を測定し、改質触媒の経時変化特性に関するデータが得られたので報告する。

2. 実験

2.1 改質器の概要

改質器は改質管 54 本を有した円筒多管式[1]であり、各改質管は熱交換型二重管構造である。図 1 は

改質器の断面図である。運用圧力は約 0.8 MPa の加圧状態で運転を行った。原燃料は天然ガスを用いた。本改質器は S/C (蒸気/カーボン比) が 3.8 のときメタン転化率は 83.3 %、最大等価水素製造量 8,080 kmol/hr の改質性能を有する設計となっている。また、改質器運用温度は触媒層入口では 450°C、出口温度は 850°Cである。なお、改質器に導入される原料ガスは改質器上流側に設置してある水添脱硫

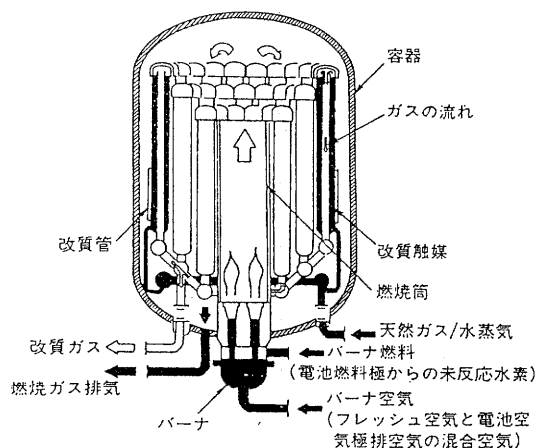


図 1 改質器断面図

器により硫黄成分を 10 vol.ppb 程度にまで低減している。

改質触媒の採取は累積発電時間 7,740 時間、12,300 時間、23,140 時間の 3 回にわたり行った。各回とも改質触媒層長 3,200 mm の上部より 200 mm ずつに分割して採取し、合計 17 サンプルを採取した。触媒を採取する改質管の選定にあたっては、改質管トップチューブ温度が 54 本の改質管群の中で平均的温度を示した改質管を選択した。

改質触媒は担持体が γ - Al_2O_3 で助触媒に MgO を配した Ni 触媒である。触媒組成は Ni が 30 wt%、MgO が 35 wt%、 Al_2O_3 が 35 wt% であり、形状は直径 4 mm ϕ 、高さ 4 mm のタブレット状である。

2.2 触媒活性劣化因子の選定と実験方法

改質触媒の活性に影響を与える、即ち、活性劣化原因となる因子は、表 1 に示すように原因を 4 つにわけると [2] ことができる。この中で、加圧型燃料電池改質触媒に最も影響を与える因子を探索することが本報告の目的である。

固体触媒の性能劣化原因の第一としてあげられるものに触媒粒子の破損があげられる。これは、触媒層内における触媒粒子同士が接触することにより起因する磨耗・破砕である。この原因により触媒は機械的破損を受け触媒割れあるいは粉化を起し、触媒層の圧力損失を発生させる。従って、採取触媒の破損率の測定は触媒粒子の強度的側面を示す因子 [3] である。破損率は 6 メッシュ、線径 0.55 mm の篩を用い、篩目を通過した触媒重量と全触媒重量との比で定義した。

改質触媒の活性に直接的に影響を与えるシタリング、炭素析出、硫黄被毒量の測定を行った。各因子とも改質触媒層の圧力損失の増大、あるいは活性を低下させる原因となる。

水蒸気改質反応の運用温度は約 450°C から 850°C で行うことが普通であり、触媒反応としては高温

表 1. 改質触媒の劣化原因

触媒劣化原因	改質触媒への影響	プラントへの影響
摩耗・破砕	機械的破損	圧力損失の増大
炭素析出	炭素析出	圧力損失の増大
熱的影響	シタリング	メタン転化率の低下
有害成分の吸着	硫黄被毒	メタン転化率の低下

で操作される反応である。従って、触媒のシタリングは不可避である。シタリングにより触媒表面積は減少し活性の低下を促すと考えられる。ここではシタリングの程度を定量化するため、比表面積を BET 法により、触媒活性種である Ni 表面積を CO バルス法で測定した。

水蒸気改質反応では触媒上に炭素が析出し、この結果、活性点が炭素質に覆われ触媒活性が低下する。また、原料中に含まれる付臭剤は硫黄化合物であり、Ni 触媒を被毒する。硫黄は活性サイトに化学吸着し触媒活性を低下させる。この触媒中の炭素および硫黄量を赤外燃焼法により測定した。

活性測定は流通式積分型反応器を用いた。反応速度を測定するには触媒層温度を一定にする必要がある。このためには触媒層はできるだけ細く、かつ短くしなければならない。しかし、実際には触媒粒子径や温度測定部を考慮せねばならず、触媒充填部は図 2 に示すような反応管 (内径 26 mm ϕ) を用いて行った。触媒充填層温度は入口から出口まで 5 点測定し、平均温度を触媒層の代表温度とした。測定結果よりアレニウスプロットを求め、採取触媒の活性を評価した。ここで、水蒸気改質反応の反応速度式は化学平衡の制約を受けない、反応速度律速条件下ではメタンの 1 次分圧に従うこととして取り扱うことができる [4]。このとき反応速度式は

$$r = k P_{CH_4} \tag{1}$$

と記述され、反応速度定数 k は

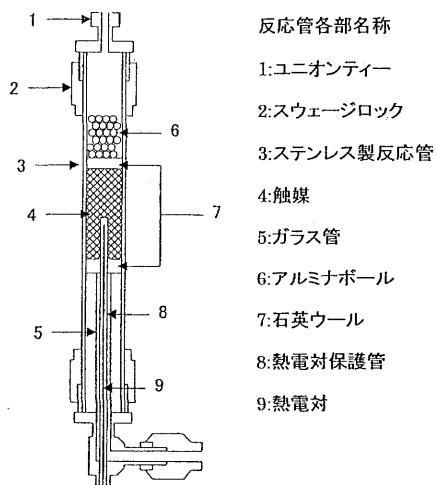


図 2 反応管詳細図

表2. 活性試験条件

項目	条件
プロセスガス原料	メタン(CH4)
反応器圧力	8.0kg/cm ²
反応器温度	450~600°C
S/C(水蒸気/炭素比)	3
触媒量	12ml
前処理条件	水素還元、600°C、1時間

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

となる。ただし、r：反応速度、k：反応速度定数、P_{CH4}：メタンの分圧、A：頻度因子、E：活性化エネルギー、R：気体定数、T：絶対温度である。

活性測定の実験条件は、反応速度律速であり化学平衡条件に制限されない条件[5]で実施した。また、水蒸気改質反応は大きい吸熱反応であり、触媒層を一定温度にすることが困難である。そこで原料ガス中に窒素を導入し、触媒層内で温度分布が生じない条件[6]で測定した。以上を考慮し、表2に示した試験条件で活性試験を実施した。

3. 結果と考察

表3に累積運転時間23,140時間使用し、採取した改質触媒の物性値および分析結果を示す。

触媒層破損率の測定結果を図3に示す。触媒の外観観察より触媒層すべての位置で一部の触媒が横

方向割れ、あるいはエッジ欠けを起こしていた。従って、触媒層圧力損失の増大が示唆されるが、運転データからは運転終了時までの23,140時間にわたり、触媒の破損による圧力損失の増大は認められなかった。

触媒破損率の測定は累積運転時間が7,740時間、12,300時間、23,140時間の3回実施したが、どの位置の触媒もほぼ同様の破損率を示し、経時的变化がほとんど見られない結果が得られた。触媒層入口と出口では破損率が10%を超えたものの、触媒層中央部のほとんどの位置で5%を下回る結果を得た。これは改質管が熱交換型二重管であることに起因す

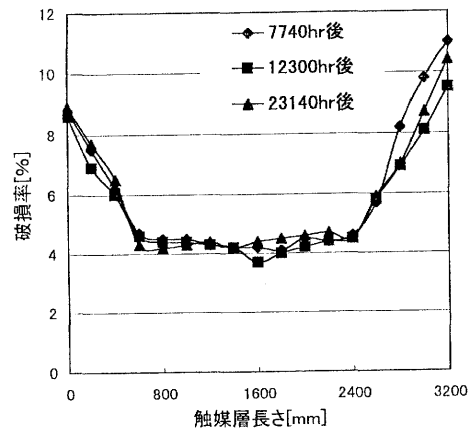


図3 触媒採取位置と破損率

表3. 累積発電時間23140時間後の抜取触媒物性値一覧

改質器入口からの距離 [mm]	炭素含有量 [wt-ppm-C]	硫黄含有量 [wt-ppm-S]	比表面積 [m ² /g-cat]	金属表面積 [m ² /g-cat]	破損率 [-]
0	1850	700	19.5	1.98	8.9
200	1800	500	18.9	1.75	7.7
400	1700	150	18.8	1.52	6.5
600	1700	100	17.8	1.28	4.3
800	1550	80	17.6	0.95	4.2
1000	1450	50	17.2	0.76	4.3
1200	1350	60	17.0	0.61	4.4
1400	1200	50	17.0	0.59	4.2
1600	1200	50	16.8	0.48	4.4
1800	950	50	16.9	0.41	4.5
2000	900	40	16.7	0.38	4.6
2200	850	40	16.2	0.35	4.7
2400	810	40	16.2	0.34	4.5
2600	800	40	15.9	0.3	5.9
2800	750	40	14.6	0.29	7
3000	630	40	14.0	0.28	8.7
3200	600	40	13.5	0.27	10.4
未使用触媒	2000	40	35	3	0

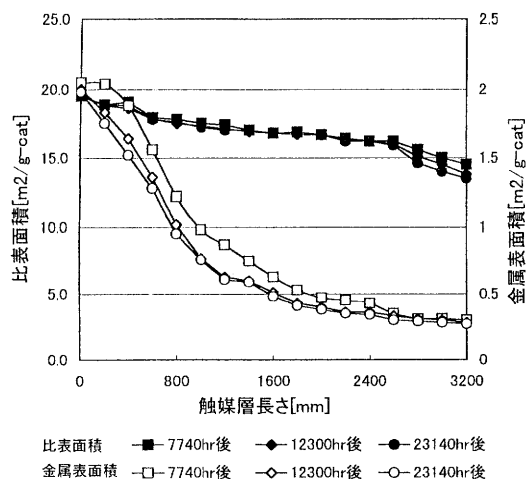


図4 触媒採取位置に対する比表面積と金属表面積の関係

る。水蒸気改質反応は大きな吸熱反応であるが、このため外部から大きな熱量を導入して反応を進ませる設計となっている。改質管の中央部は熱膨張により大きく広がるものの、触媒層入口部や出口部はほとんど熱膨張できない構造になっており、これが原因となり入口部および出口部の充填されている触媒に応力がかかり、触媒が破損しやすくなる。今回得られた結果はこの理由と定性的に一致することが判明した。

また、破損率が経時的依存性をほとんど示さないことから、運転のごく初期に不安定な位置の触媒は破損するが、その後、触媒層全体が力学的に安定化することを示唆している。強度という観点では、圧力損失が運転中に上昇することはなく触媒粒子が十分な強度を有すことを示した。

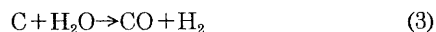
図4は採取した触媒の比表面積と触媒採取位置との関係である。各3回採取した触媒の比表面積はどの位置の触媒もほぼ同じ大きさであり、触媒層入口から出口に向かい徐々に減少していく結果が得られた。これは改質器の温度が入口から出口に向かい高温になっている改質器特有の温度分布と一致する結果である。未使用触媒の比表面積は $35 \text{ m}^2/\text{g-cat}$ である。図4に示した結果より、比表面積の経時変化は、ごく初期には大幅な低減が見られるものの、累積発電時間 7,740 時間以降はほとんど認められず、高温側である触媒層出口部のみ、極僅かに経時的な

減少が見られたのみであった。

採取した触媒の比表面積は触媒層全体にわたり未使用触媒より小さい値が得られた。特に、触媒層出口近くの高温領域での比表面積は未使用触媒の約 40% の値となっており、触媒層中で最も熱的シタリングの影響を受けていることを示している。

図4には、触媒活性種である Ni の金属表面積と触媒採取位置との関係も示した。初期金属表面積は $3 \text{ m}^2/\text{g-cat}$ である。金属表面積の経時変化は、比表面積と同様に、ごく初期に大幅な変化が見られると考えられるが、図4に示した通り 7,740 時間以降の経時変化はほとんど見られなかった。触媒層採取位置に対する金属表面積の変化は比表面積の測定結果と同様の傾向であり、低温であるガス入口部から最も高温になるガス出口に向かい減少した結果が得られた。最も高温となる触媒層出口部の金属表面積は、未使用品のほぼ 5% 程度にまで金属表面積が低下していたことが判明し、この部分に位置する改質触媒の活性は低下したことが予想される結果が得られた。これらの結果より、本改質器に充填した改質触媒の表面積変化は運転開始直後に始まり、少なくとも約 7,000 時間後には熱的に安定することが判明した。

次に改質触媒層中での炭素析出に関して検討する。未使用触媒に含有している炭素は、触媒製造時に粒子成形に用いられる活剤である。図5に示した通り、炭素含有量は触媒層全体にわたり未使用触媒の炭素含有量 2000 wt-ppm に比べ減少している結果が得られた。これは、改質触媒層が運転時間 23,140 時間にわたり還元状態であったことを示すとともに触媒層内で炭素析出反応が発生しなかったことを示している。これは水蒸気量と天然ガス量の流量比 (Steam/Carbon ratio) がよく制御された適切な運転が行われたことを示唆している。触媒層入口から出口に向かい炭素含有量が減少するのは、触媒層内の温度が出口へ向かうほど高く、触媒層内を流れる水蒸気が触媒粒子内に製造時から含有されている炭素と



なる反応が促進するためと考えられる。

図5には改質触媒層の硫黄被毒分布も示した。未使用触媒の硫黄含有量は 40 wt-ppm である。硫

黄の吸着は触媒層入口より約 1,000 mm までに充填された触媒に吸着していることが分析結果より明らかとなった。この領域にある触媒は硫黄被毒に起因する触媒の活性低下が考えられる。逆に、触媒層中間部から出口側に充填されていた触媒は未使用触媒とほぼ同等の硫黄含有量であり、硫黄被毒を受けていないことが判明した。また、改質触媒層入口部の硫黄被毒量は経時的に増大している。これは原料ガス中に含まれる硫黄化合物が改質器に流入していることを示している。この改質触媒が吸着する最大量は約 1,200 wt-ppm であり[7]、入口部の触媒は硫黄の飽和吸着に至っていない。従って、本改質器の運転を継続しても硫黄被毒を受ける触媒は、触媒層低温部である触媒層入口より 1,000 mm 程度であり、高温部は被毒されず、触媒層全体が被毒されることはないと推測され、改質触媒層全体の性能には影響を与えないと予測された。この結果は化学吸着の観点からも定性的に予測され、Nielsen らの主張[8]とも一致する。

活性試験の評価結果よりアレニウスプロットを求めた。これを図 6 に示す。横軸に絶対温度の逆数を、縦軸に触媒質量基準の反応速度定数 k_w [mol/sec·Mpa] の自然対数をとった。触媒活性は硫黄被毒量が多い触媒ほど低下する結果が得られた。これは触媒層入口部の方が触媒層出口部の触媒よりも活性が低くなることを示している。すこれは改質触媒の活性を低下させる因子として硫黄被毒が支配的である

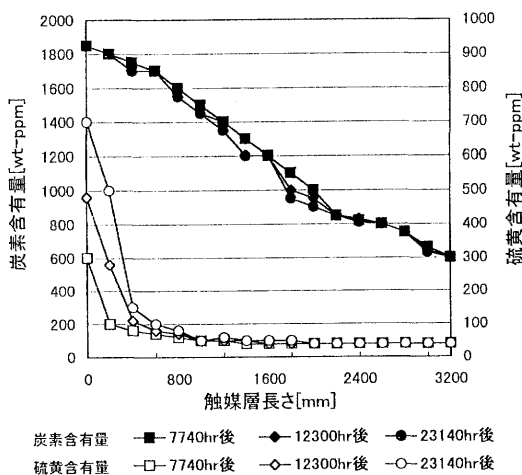


図 5 触媒採取位置と炭素及び硫黄含有量との関係

ことを示している。硫黄被毒が活性に大きな影響を与える理由は、硫黄が Ni 表面の活性点に優先的に吸着するからである。金属表面積を十分に有したとしても、活性点が硫黄により塞がれ活性を失っている。これに対し、シタリングを受けたために金属表面積が減少した Ni 触媒の活性が失われぬ理由は、水蒸気改質反応が高温で操作されるため反応速度が大きく、金属表面積が減少しても Ni 粒子上の活性点が十分に多く存在するためと推測できる。

図 6 に示したアレニウスプロットは、大幅な傾きの変化はほとんど見られず、硫黄の被毒量が多くなるにつれて反応速度が小さくなっている。これは(2)式に示した活性化エネルギー E に影響を与えず、頻度因子 E にのみ影響を与えていることを示している。

また、硫黄被毒量が多くなるにつれてアレニウスプロットの傾きが少しずつ小さくなっているが、これは硫黄が触媒粒子表面から吸着するため、触媒粒子表面にある活性点が失われ、触媒粒子内部にしか活性点が存在しないためである。反応ガスが触媒粒子内に到達してはじめて反応が進行するためであり、ガス拡散律速の影響が出てきているからである[9]。

以上の結果より、改質触媒の活性に最も影響を与えるのは硫黄被毒であることが判明した。

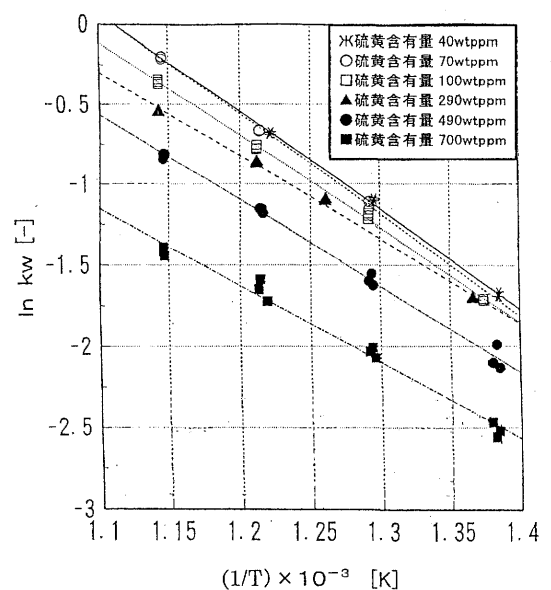


図 6 硫黄含有量による反応速度への影響

4. 結 言

累積発電時間 7,740、12,293、23,140 時間の 3 回にわたり、改質触媒を実機改質器より採取し、改質触媒の経時的変化特性を定量的に評価した。その結果、改質触媒の活性を低下させる原因は原料ガス中に含まれている硫黄化合物による被毒であることが結論付けられた。これに対し、熱的シタリングが原因となる活性低下はほとんど見られなかった。これは改質器入口部の触媒のみの活性が失われることを意味し、改質触媒層全体の性能には影響を与えないと予測されることを示唆する。今後、この予測に関する研究・検証が必要であると考えられる。

参考文献

- 1] J.L.Hech,T.Johnson ,Hydrocarbon Processing,Vol.57,No,1,p175 (1978)
- 2] 村上雄一、触媒劣化メカニズムと防止対策、p4、技術情報協会 (1995)
- 3] 柳田博明、セラミックスの科学、p230、技報堂出版、(1993)
- 4] Grover,S.S.、Hydrocarbon Processing,Vol.49,No.4, p.109 (1970)
- 5] 大竹伝雄、化学技術者のための反応工学、p225、丸善 (1967)
- 6] 橋本健治、反応工学、p26 培風館 (1996)
- 7] 富永博夫、玉置正和、化学反応と反応器設計、p238、丸善 (1996)
- 8] J.R.R.Nielsen, J.Catal. Vol.85, p31 (1984)
- 9] 井本立也、反応工学、p282、日刊工業新聞社 (1977)